

(19)

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication

1020010096191 A

number:

(43) Date of publication of application:

07.11.2001

(21) Application number: 1020000020158

(71) Applicant:

KOREA ADVANCED  
INSTITUTE OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

(22) Date of filing: 17.04.2000

(72) Inventor:

HAN, SANG CHEOL  
HAN, YEONG SU  
KANG, YONG MUK  
KANG, YUN SEON  
LEE, JAE YEONG  
PARK, SEUNG CHEOL

(30) Priority: ..

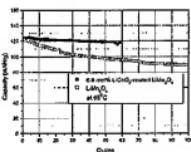
(51) Int. Cl

H01M 4/38

(54) COATING MATERIAL FOR COATING LITHIUM-MANGANESE-BASED OXIDES FOR ANODE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY AND COATING METHOD THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a coating material for coating the surface of lithium manganese-based oxides which are used as an anode material for a lithium secondary battery, thereby, high temperature battery lifetime and high rate discharge efficiency can be improved. CONSTITUTION: The coating material is lithium transition metal oxides such as  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{CoxMyO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{MxO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{MxO}_4$ , wherein M is one selected from Al, Fe, Mn, V, Cr, Cu, Ti, W, Ta, Mg, and Mo and  $0 < x < 0.5$  and  $0 < y < 0.5$ . And the coating method comprises the steps of: mixing an acetate, a hydroxide, a nitrate, a sulfate, or a chloride of the metal such as Li, Ni, Co, Al, Fe, Mn, V, Cr, Cu, Ti, W, Ta, Mg, or Mo in distilled water, alcohol, acetone, or a mixture thereof; adjusting the mixed solution to have pH 6~8; adjusting the concentration of the solution to be 0.5~2M by heating; adding the lithium manganese-based oxides to the solution; filtering the lithium manganese based oxides coated with the lithium transition metal oxides; drying and heating.



copyright KIPO 2002

## Legal Status

Date of request for an examination (20000417)

Notification date of refusal decision ( )

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20021010)

Patent registration number (1003694450000)

Date of registration (20030110)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent ( )

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19) 대한민국특허청 (KR)  
 (12) 공개특허공보 (A)

(51) . Int. Cl. 7  
 H01M 4/38

(11) 공개번호 특2001 - 0096191  
 (43) 공개일자 2001년11월07일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0020158  
 (22) 출원일자 2000년04월17일

(71) 출원인 한국과학기술원  
 윤덕용  
 대전 유성구 구성동 373 - 1

(72) 발명자 이재영  
 대전광역시유성구어온동한빛아파트107 - 902  
 박성철  
 대전광역시유성구구성동373 - 1한국과학기술원제료공학과  
 한영수  
 대전광역시유성구구성동373 - 1한국과학기술원제료공학과  
 강윤선  
 대전광역시유성구구성동373 - 1한국과학기술원제료공학과  
 한상철  
 대전광역시유성구구성동373 - 1한국과학기술원제료공학과  
 강용복  
 대전광역시유성구구성동373 - 1한국과학기술원제료공학과

(74) 대리인 황이남  
 박형준

설명첨부 : 있음

(54) 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅재 및 그의 코팅방법

설명

본 발명은 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅 재 및 그의 코팅방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 리튬전이금속 산화물을 리튬망간계 산화물 표면에 코팅함으로써 고온전극수명 및 고속방전효율이 향상된 리튬망간계 산화물의 코팅 재 및 그 코팅방법에 관한 것이다.

본 발명의 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물 ( $\text{LiMn}_{2-x} \text{M}_x \text{O}_4$ ,  $0 < X < 0.5$ ,  $M=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{C}$   
 $\text{u}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Mg}, \text{Mo}$ )은 표면에 리튬전이금속 산화물을  $\text{LioO}_2, \text{LiN}_{1-x}\text{O}_2, \text{LiN}_{1-x}\text{CoX}_{02}, \text{LiN}_{1-x}\text{YC}_{0x}\text{MYO}_2$ ,  
 $\text{LiC}_{0.1}\text{-XMXO}_2, \text{LiN}_{0.1}\text{-XMXO}_2, \text{LiM}_{0.2}\text{-XMXO}_4$ ,  $0 < X < 0.5, 0 < Y < 0.5, M=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Ti}, \text{W},$   
 $\text{Ta}, \text{Mg}, \text{Mo}$ )이 코팅된 것로서, 상기 산화물을 물질로 하여 제조된 리튬이차전지는 지금까지 개발된 리튬망간계 산화물로 제조된 리튬이차전지의 문제점인 고온전극수명 및 고속방전효율 문제를 해결할 수 있으며 종래의 고가인 리튬코발트계 산화물을 대체함으로써 제조 단가를 낮출 수 있다.

## 태호도

도 5

### 영세석

#### 도면의 간단한 설명

도 1(a)는 리튬망간 산화물의 X - 선 회절분석결과를 나타내는 그래프.

도 1(b)는 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 X - 선 회절분석결과를 나타내는 그래프.

도 2는 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물 분말의 전자현미경 (SEM) 사진.

도 3은 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물 분말의 표면을 EDS로 분석한 사진.

도 4는 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 충방전 사이클(cycle)수에 따른 상온에서의 방전용량의 변화를 나타내는 그래프.

도 5는 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 충방전 cycle수에 따른 65°C에서의 방전용량의 변화를 나타내는 그래프.

도 6은 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 고속방전효율을 나타내는 그래프.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명의 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅재 및 그의 코팅방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 리튬전이금속 산화물을 리튬망간계 산화물 표면에 코팅함으로써 고온전극수명 및 고속방전효율이 향상된 리튬망간계 산화물의 코팅재 및 그 코팅방법에 관한 것이다.

노트북, 캠코더, 웹드폰, 소형 녹음기와 같은 휴대용 전기기기의 급속히 발전하면서 이러한 휴대용 전기기기의 수요가 점차로 증가함에 따라 이의 에너지원인 전지가 점차 중요한 문제로 대두되고 있는데 전지중에서 재사용이 가능한 2차 전지의 수요는 급속히 증가되고 있으며, 특히 이러한 2차 전지 중 리튬이차전지는 높은 에너지 밀도 및 방전전압으로 인해 가장 많이 연구되고 있으며 또한 상용화되고 있다.

리튬이차전지 뿐만 아니라 전지에서 가장 중요한 부분은 음극 및 양극을 구성하고 있는 물질이며, 특히 리튬이차전지 양극에 사용되는 물질로는 (1) 물질의 가격이 저렴하여야 하며, (2) 높은 방전용량을 가지고 있어야 하며, (3) 높은 에너지 밀도를 얻기 위하여 사용전압이 높아야 하며, (4) 오랫동안 사용하기 위하여 전극수명이 우수하여야 하며, (5) 부피당 에너지 밀도와 질량당 최고출력(peak power)를 높이기 위해서는 높은 고속방전효율을 가지고 있을 것이 요구

된다.

리튬이차전지의 양극재료로서 가장 먼저 상용화 된 것으로는 리튬코발트 산화물계 재료이다. 리튬코발트 산화물계는 우수한 전극수명과 높은 고속방전효율을 가지고 있지만 매우 고가인 단점을 가지고 있다. 전기자동차용 같은 대형 전지로 리튬이차전지가 사용될 경우 양극재료의 가격은 전지 개발에 중요한 문제중의 하나로 대두됨에 따라 저가이며 환경 친화적인 리튬망간 산화물을 새로운 양극재료로 대체하려는 노력이 진행되어 왔지만, 상기 리튬망간 산화물은 전극수명과 고속방전효율이 매우 나쁜 단점을 가지고 있고 또한 제조상 어려움이 많았다. 특히 리튬망간 산화물은 안-밸러 디스토션 (Jahn - Teller distortion)으로 인하여 충방전이 진행됨에 따라 리튬망간 산화물의 구조가 붕괴되고, 전해질로 사용되는 유기용매와 반응하여 망간 이온이 전해질로 용해되어 전극수명이 급속히 감소하게 되는데 이러한 전극수명 특성의 저하는 전지의 작동 온도가 높을수록 매우 큰 폭으로 증가하는 경향을 보인다.

리튬망간 산화물이 지니는 상기 문제점을 개선하기 위한 방안이 많은 연구자들에 의하여 연구되어졌으며, 특히 이종전 이금속을 망간 대신 치환함으로써 이를 해결하려고 노력하였다. 테커레이[M. M. Thackeray et al., Solid State Ionics 69 (1994) 59 - 67] 등은 마그네슘이나 아연 등을 망간 대신 치환함으로써 실온에서의 전극 수명을 향상시켰으며, 장[D. Zhang et al., Journal of Power Sources, 76(1 1998) 81 - 90] 등도 크롬을 망간 대신 치환하여 전극수명을 향상시켰다. 또한 단[J. R. Dahn et al., J. of Electrochem. Soc., 144(1997) 205] 등은 니켈을 망간 대신 치환함으로써 실온에서의 전극수명을 향상시켰다.

치환법과는 달리 아마초치[G. G. Amatucci et al., Solid State Ionics 104 (1997) 13 - 25] 등은 리튬망간 산화물의 표면에 비정질 리튬산화물을 코팅하여 비가역용량을 감소시켰다. 하지만 상기의 방안들은 상온에서의 전극수명은 향상시켰지만 고온에서의 전극수명 향상에는 효과가 없었으며, 고속방전 효율 측면에서도 개선이 이루어지지 않고, 방전용량을 감소시킴으로써 리튬이온 이차전지로서의 요구조건을 충족시키는 데에는 미흡한 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 상기의 문제점을 검토한 후 리튬이차 전지용 양극재료로서 유망한 리튬망간계 산화물의 표면을 리튬코발트 산화물 등의 리튬전이금속 산화물로 코팅함으로써 방전용량감소 없이도 고온전극수명과 고속방전효율이 개선되어 진다는 사실을 알아내었다.

따라서 본 발명은 리튬망간계 산화물의 표면에 리튬전이금속 산화물 ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ :  $0 < X < 0.5$ ,  $0 < Y < 0.5$ ,  $M = \text{Al, Fe, Mn, V, Cr, Cu, Ti, W, Ta, Mg}$  또는  $\text{Mo}$  중에서 선택된 1종류임)을 코팅함으로써 용량감소 없이 고온전극수명과 고속방전효율을 향상시킨 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명에서 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물은  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $0 < X < 0.5$ ,  $M = \text{Al, Fe, Mn, V, Cr, Cu, Ti, W, Ta, Mg, Mo}$  중에서 선택된 1종류임)이며 이러한 리튬망간계 산화물의 표면을 코팅하는 리튬전이금속 산화물의 코팅재는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $M = \text{Al, Fe, Mn, V, Cr, Cu, Ti, W, Ta, Mg, Mo}$  중에서 선택된 1종류임)

상기식에서,  $x$ ,  $y$ 는 각각 산화물 조성 원소들의 원자분율로서

$0 < x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq 0.5$ 을 만족하는 값이다.

본 발명의 리튬전이금속 산화물로 리튬망간계 산화물의 표면을 코팅시 액상 반응법을 이용하여 코팅하며, 다음과 같은 단계를 이용한다.

- (1) 청량된 원료를 균일하게 용매에 용해하여 혼합하는 단계와,
- (2) 상기 (1)에서 제조된 용액의 pH를 조절하는 단계와,
- (3) 상기 (2)에서 제조된 용액을 가열함으로써 농도를 조절하는 단계와,
- (4) 상기 (3)에서 제조된 용액에 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물을 넣은 후 혼합하는 단계와,
- (5) 상기 (4)에서 혼합된 용액에서 코팅된 리튬망간계 산화물을 걸러내는 단계와,
- (6) 상기 (5)에서 걸러내어 코팅된 리튬망간계 산화물을 건조 후, 열처리하는 단계로 이루어진다.

이하 상기 (1) 내지 (6)의 단계를 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 리튬망간계 산화조성물의 코팅재 원료로는 리튬, 코발트, 또는 니켈의 전이금속의 아세테이트계, 하이드록사이드계, 나이트레이트계, 철레이트계 또는 블로라이드계를 사용하거나 혹은 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 망간(Mn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 텁스텐(W), 탄탈럼(Ta), 마그네슘(Mg) 또는 몰리브덴(Mo) 등의 금속의 아세테이트계, 하이드록사이드계, 나이트레이트계, 철레이트계 또는 블로라이드계 등을 사용할 수 있다.

청량된 원료는  $80\sim90^{\circ}\text{C}$ 의 증류수, 알콜 또는 아세톤을 사용하거나 중류수:알콜이 1:1 ~ 9:1로 혼합된 혼합용액, 중류수:아세톤이 1:1 ~ 9:1로 혼합된 혼합용액 또는 알콜과 아세톤이 1:1 ~ 9:1로 혼합된 혼합용액에서 스터리(Stirrer)를 이용하여 용해한 후, 글리코릭 산, 아니픽 산, 사이트릭 산 또는 프로피오닉 산을 전체 금속이온의 1~3배 가량 첨가한다. 글리코릭 산, 아니픽 산, 또는 사이트릭 산 첨가 후 염기인 암모니아수를 첨가하여 pH를 6~8이 되게 조정한다. 그 후 이 용액을  $6\sim12$ 시간 동안  $80\sim90^{\circ}\text{C}$ 에서 0.1~1몰(mol) 농도를 유지하며 리플럭스(re flux) 시킨다. 그 후 중류수를 증발시킴으로 용액의 농도를 0.5~2몰 농도로 조절한 후 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물을 첨가한다. 첨가된 리튬망간계 산화물을 스터리를 이용하여 균일하게 코팅한 후 원심분리기 또는 거울종이를 이용하여 코팅된 리튬망간계 산화물을 걸러내는데 원심분리기를 사용할 경우  $1000\sim2000\text{ rpm}$ 에서 10~60분 회전한 후 용액을 제거한다. 걸려진 코팅된 리튬망간계 산화물은  $100\sim130^{\circ}\text{C}$ 에서 2~12 시간 동안 진공 건조한 후 산소 분위기 혹은 대기중에서 열처리 공정을 거친다. 이때 열처리 온도는  $600\sim850^{\circ}\text{C}$ 로 하여 3~48시간 사이에서 열처리를 하는 것이 바람직하다. 만일 열처리 온도나 시간이 상기 범위 미만인 경우에는 충분한 결정화를 기대하기 어렵고, 상기 범위를 초과하게 되면 산화물자체가 분해될 우려가 있으므로 바람직하지 않다.

리튬이차전지의 양극전극을 제조하기 위해서는 상기 열처리 후 코팅된 리튬망간계 산화조성물을 분쇄하고, 바인더를 유기용매에 녹인 용액에 상기 활물질이 코팅된 리튬망간계 산화조성물과 도전제를 잘 혼합하여 섞은 후, 상기 혼합액을 알루미늄 호일에 도포하여  $140^{\circ}\text{C}$  전후의 온도로 진공 오븐에서 1~4 시간 동안 건조한 후 프레스를 사용하여 압착하여 제조한다.

이하 본 발명을 실시에 및 시험에 의하여 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 본 발명의 기술적 권리가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

< 실시예1>

원료로서 반응조에 리튬, 코발트 각각의 아세테이트를 1:1의 물비로 하여 청량한 것을 85°C의 증류수에서 스터러를 이용하여 녹인 후, 글리코릭 산을 전체 금속이온의 1.7배 첨가한다. 글리코릭산 첨가 후 암모니아수를 첨가하여 pH를 7이 되게 조정한다. 그 후 이 용액을 6시간 동안 85°C에서 농도를 유지하며 리플렉스(reflux) 시킨다. 그 후 증류수를 증발시킴으로 용액의 농도를 조절한 후 리튬망간 산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )을 첨가한다. 첨가된 리튬망간 산화물은 스터리를 이용하여 균일하게 혼합 및 코팅한 후 원심분리기를 1500 rpm에서 30분 동안 회전하여 용액을 제거하여 코팅된 리튬망간 산화물( $\text{LiCoO}_2$ -coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )을 얻는다. 얻어진 코팅된 리튬망간 산화물은 120°C에서 2시간 동안 진공 건조한 후 산소 분위기에서 800°C의 온도로 6시간 열처리 공정을 거친다.

도 1(a)는 리튬망간 산화물의 X-선 회절분석결과를 나타내는 그래프며, 도 1(b)는 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 X-선 회절분석결과를 나타내는 그래프이다. 두 그래프를 비교하였을 때, 리튬망간 산화물에 리튬코발트 산화물이 코팅시 어떠한 이차상이나 불순물도 나타나지 않았으며 리튬코발트 산화물의 피크(peak)가 나타나지 않은 것으로 보아 매우 적은 양이 코팅되는 것을 알 수 있다.

도 2는 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물 분말의 전자현미경(SE M) 사진으로 리튬망간 산화물 분말의 표면에 작은 리튬코발트 산화물 입자가 코팅된 것을 확인할 수 있다.

도 3은 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물 표면을 EDS로 분석한 사진이다. 망간과 코발트 모두가 나타나는 것으로 보아 리튬망간 산화물 표면에 리튬코발트 산화물이 코팅된 것을 확인할 수 있다.

한편 리튬이차전지용 양극전극은 먼저 폴리비닐리덴(polyvinylidene) 바인더를 N-메틸파울리디논(N-methylpyrrolidinone) 용매에 녹인 후, 그 용액에 상기에서 제조한 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 활물질과 일반적으로 이차전지에 사용하는 공지의 도전제를 잘 혼합하여 섞은 후, 상기 혼합액을 알루미늄 호일에 도포하여 140°C의 진공 오븐에서 건조한 후 프레스를 사용하여 압착하여 제조하였다.

이렇게 하여 제조한 리튬이차전지용 양극과 리튬 금속 호일을 사용하여 스테인레스 스틸로 된 등전 모양의 시험용 반쪽 전지를 제조하여 충방전시험을 행하였다. 이때 음극은 리튬 금속을 사용하였으며 전해질은 LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC(1:1)을 사용하였다. 충방전속도는 12mA/g 내지 120mA/g 사이의 다양한 전류밀도를 사용하였다.

#### < 실시예 2 >

출발원료로 리튬, 니켈 각각의 아세테이트를 1:1의 물비로 한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 조건에 의하여 반쪽전지를 제조하였다.

#### < 실시예 3 >

출발원료로 리튬, 니켈, 코발트 각각의 아세테이트를 1:0.8:0.2의 물비로 한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 조건에 의하여 반쪽전지를 제조하였다.

#### < 실시예 4 >

출발원료로 리튬, 니켈, 코발트, 망간 각각의 아세테이트를 1:0.7:0.2:0.1의 물비로 한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 조건에 의하여 반쪽전지를 제조하였다.

#### < 실시예 5 >

출발원료로 리튬, 코발트, 망간 각각의 아세테이트를 1:0.9:0.1의 물비로 한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 조건에 의하여 반쪽전지를 제조하였다.

#### < 실시예 6 >

출발원료로 리튬, 니켈, 알루미늄 각각의 아세테이트를 1:0.75:0.25의 몰비로 한 것을 제외하고는 실시에 1에서와 동일한 조건에 의하여 반복전지를 제조하였다.

#### < 실시예 7>

출발원료로 리튬, 망간, 철 각각의 아세테이트를 1:1.95:0.05의 몰비로 한 것을 제외하고는 실시에 1에서와 동일한 조건에 의하여 반복전지를 제조하였다.

#### < 시험예 1>

##### 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 충방전 cycle수에 따른 상온에서의 방전용량측정

도 4는 8.2mol%의 리튬코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ )이 코팅된 리튬망간 산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )과 리튬코발트 산화물이 코팅되지 않은 리튬망간 산화물의 충방전 cycle수에 따른 상온에서의 방전용량의 변화를 나타내는 그래프이다. 도 4에서 알 수 있듯이 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물이 리튬코발트 산화물이 코팅되지 않은 순수한 리튬망간 산화물에 비해 용량이나 전극수명이 우수한 것을 알 수 있다.

#### < 시험예 2>

##### 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 충방전 cycle수에 따른 65°C에서의 방전용량측정

도 5는 6.8mol%의 리튬코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ )이 코팅된 리튬망간 산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )과 리튬코발트 산화물이 코팅되지 않은 순수한 리튬망간 산화물의 충방전 cycle수에 따른 65°C에서의 방전용량의 변화를 나타내는 그래프이다. 도 5에서 알 수 있듯이 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물이 리튬코발트 산화물이 코팅되지 않은 순수한 리튬망간 산화물에 비해 우수한 고온전극수명 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

#### < 시험예 3>

##### 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물의 고속방전효율측정

도 6은 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물과 순수한 리튬망간 산화물의 고속방전효율을 나타내는 그래프이다. 도 6에서 알 수 있듯이 리튬코발트 산화물이 코팅된 리튬망간 산화물은 순수한 리튬망간 산화물에 비해 아주 우수한 고속방전효율 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

#### 발명의 효과

본 발명은 저가의 고성능 리튬이차전지의 양극재료 개발에 관한 것으로서 특히 기존에 상용화되어 있는 고가의 리튬코발트계 산화물을 대체함으로써 제조 단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 기존의 리튬이차전지용 양극재료로 개발중인 리튬망간계 산화물의 성능 및 수명을 향상시킬 수 있다. 따라서 휴대폰, 캡코더, 및 노트북 컴퓨터와 같은 가전제품에 쓰이는 이차전지 시장에서의 리튬이차전지의 비중을 더욱 높이며 저가의 고성능 2차 전지가 주요 성능인자인 전기자동차의 개발을 앞당길 수 있다.

#### (57) 청구항의 범위

##### 청구항 1.

하기 일반식으로 나타낼 수 있는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 리튬전이금속 산화물 코팅재.

$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ,

$\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$

( $\text{M}$ 은  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mo}$  중에서 선택된 1종류임)

$x$ ,  $y$ 는 각각 산화물 조성 원소들의 원자분율로서

$0 < x \leq 0.5$ ,  $0 < y \leq 0.5$ 을 만족하는 값이다.

## 청구항 2.

리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 표면을 리튬전이금속 산화물로 코팅하는 방법에 있어서,

청량된 원료를 균일하게 용매에 용해하여 혼합하는 단계와,

상기 제조된 용액의 pH를 조절하는 단계와,

상기 제조된 용액을 가열함으로써 농도를 조절하는 단계와,

상기 제조된 용액에 리튬망간계 산화물을 넣은 후 혼합하는 단계와,

상기 혼합된 용액에서 표면에 리튬전이금속 산화물들이 코팅된 리튬망간계 산화물을 걸러내는 단계와,

상기 걸러내어 표면에 리튬전이금속 산화물들이 코팅된 리튬망간계 산화물을 건조 후, 열처리하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

## 청구항 3.

제 2항에 있어서, 청량된 원료는 금속의 아세테이트계, 하이드록사이드계, 나이트레이트계, 철레이트계 또는 플로라이드계를 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

## 청구항 4.

제 2항에 있어서, 청량된 원료를 용해단계는  $80\sim90^\circ\text{C}$ 의 증류수, 알콜 또는 아세톤을 사용하거나 증류수:알콜이 1:1 ~ 9:1로 혼합된 혼합용액, 증류수:아세톤이 1:1 ~ 9:1로 혼합된 혼합용액 또는 알콜과 아세톤이 1:1 ~ 9:1로 혼합된 혼합용액에서 스터리(Stirrer)를 이용하여 용해하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

## 청구항 5.

제 2항에 있어서, 용액의 pH를 조절단계는 글리콜 산, 아디픽 산, 사이트리 산, 프로피오닉 산 중에서 선택된 1종류의 산과 염기인 암모니아수를 사용하여 pH를 6~8로 조절하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

## 청구항 6.

제 2항에 있어서, 농도의 조절단계는 전기의 pH가 조절된 용액을 6~12시간 동안  $80\sim90^\circ\text{C}$ 에서 0.1~1을 농도를 유지하며 리플렉스(reflux) 시킨 후 증류수를 증발시킴으로 용액의 농도를 0.5~2를 농도로 조절하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

### 청구항 7.

제 2항에 있어서, 리튬망간계 산화물은  $\text{LiMn}_{2-x} \text{M}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5$ ,  $M=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Mg}$ ,  $\text{Mo}$  중에서 선택된 1종류임)인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

### 청구항 8.

제 2항에 있어서, 표면에 리튬전이금속 산화물이 코팅된 리튬망간계 산화물을 걸러내는 단계시 거름종이를 이용하거나 또는 1000~2000 rpm에서 10~60분 회전으로 원심분리시켜 리튬망간계 산화물을 걸러 내는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

### 청구항 9.

제 2항에 있어서, 표면에 리튬전이금속 산화물이 코팅된 리튬망간계 산화물을 건조 후 열처리하는 단계시 100~130°C에서 2~12시간 동안 진공 건조한 후 산소 분위기 또는 대기중에서 600~850°C의 온도로 3~48시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

### 청구항 10.

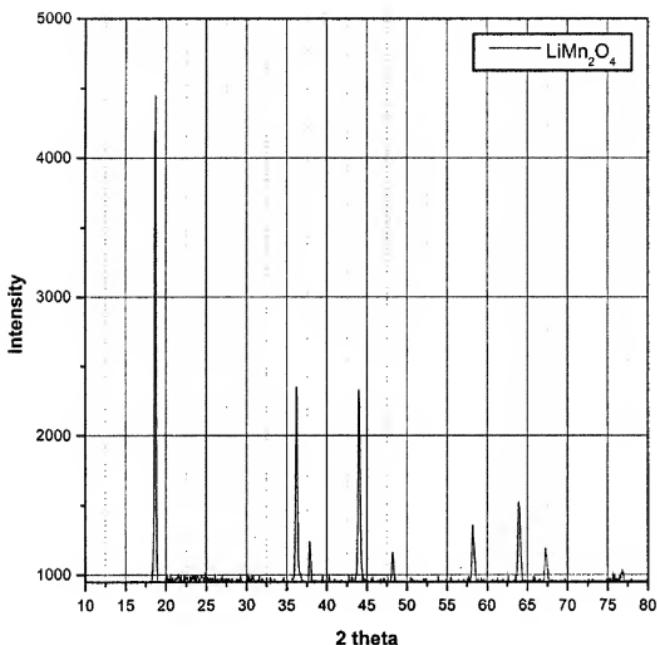
제 3항에 있어서, 금속은  $\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Mg}$ , 또는  $\text{Mo}$  인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극전극용 리튬망간계 산화물의 코팅방법.

### 청구항 11.

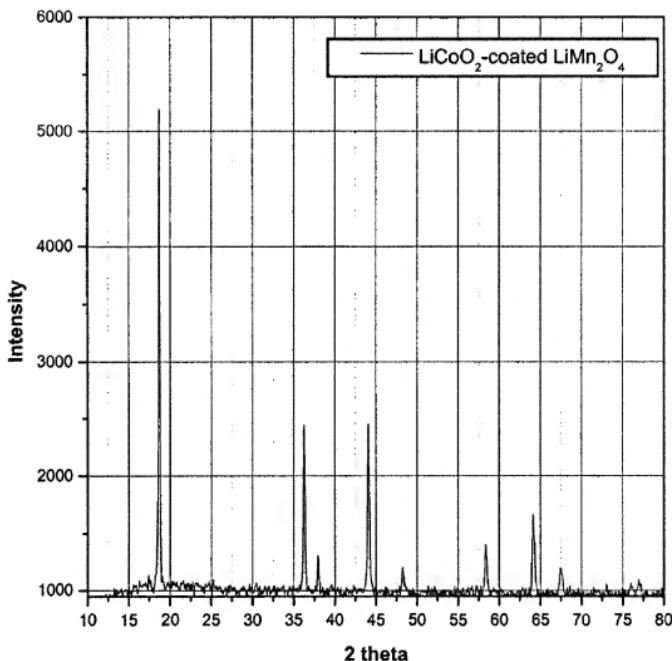
상기 2항 내지 9항의 방법에 의해 리튬전이금속 산화물이 표면에 코팅된 리튬망간계 산화물을 양극전극의 활물질로 사용하는 리튬이차전지.

32.면

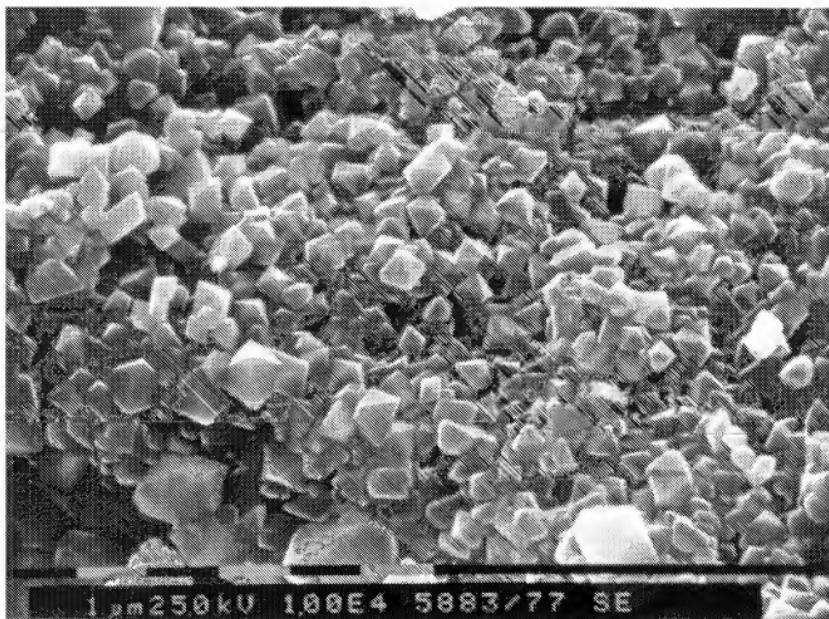
15 95 1A



도면 1b

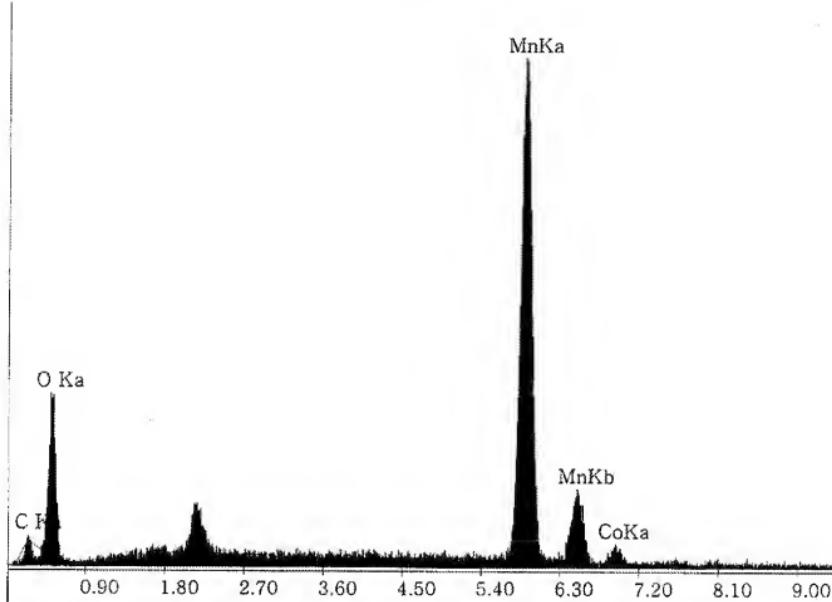


도면 2

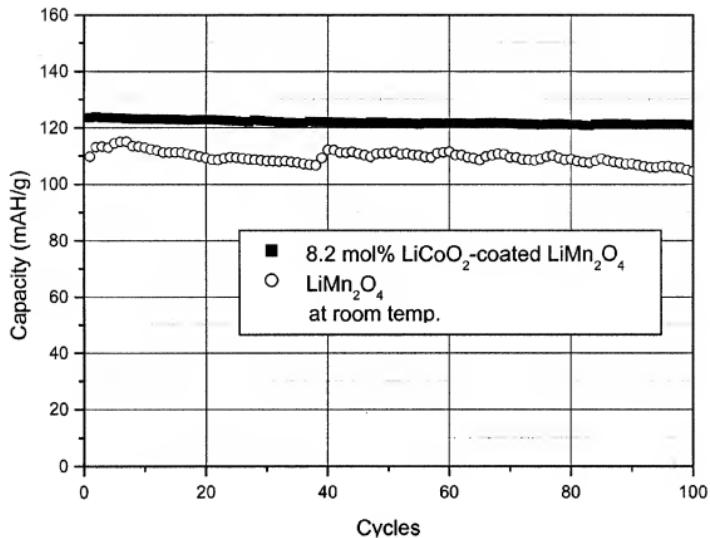


1 μm 250 kV 100E4 5883/77 SE

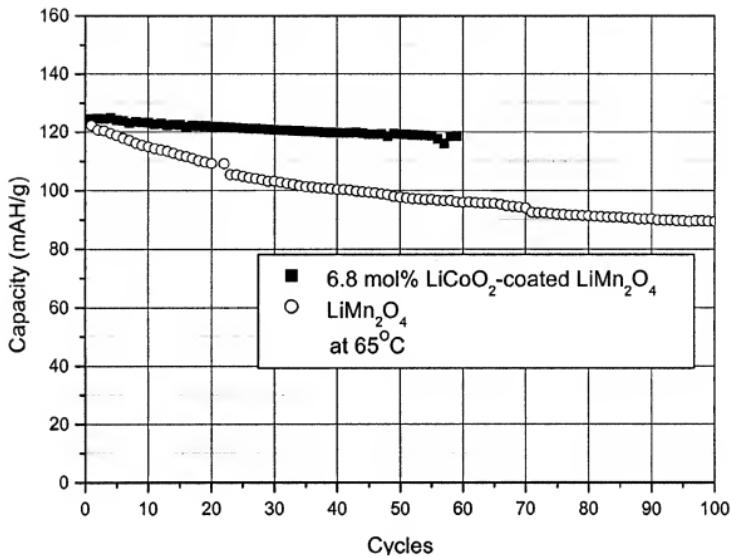
도면 3



도면 4



도면 5



도면 6

